

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61063611 A**

(43) Date of publication of application: **01.04.86**

(51) Int. Cl. **A61K 7/06**
A61K 7/09
A61K 7/13

(21) Application number: **59184458**

(22) Date of filing: **05.09.84**

(71) Applicant: **MORITA SUSUMU FUJII**
MOTOHISA TANO
SATOSHIHOSHI KATSUHEI

(72) Inventor: **MORITA SUSUMU**
FUJII MOTOHISA
TANO SATOSHI
HOSHI KATSUHEI

(54) RINSE FOR HAIR

(57) Abstract:

PURPOSE: The titled rinse capable of balancing easily ion in permanent wave and dyeing treatment, obtained by blending specific amounts of an acidic substance, a basic substance and a buffering agent, and adjusting the blend to a pH value in a specific range.

CONSTITUTION: (A) 0.2W30wt% acidic substance such as citric acid, malic acid, lactic acid, aspartic acid, acetic acid, hydrochloric acid, nitric acid, sulfuric

acid, phosphoric acid, etc. is blended with (B) 0.3W30wt% basic substance such as mono-, di-, or triethanolamine, arginine, lysine, sodium hydroxide, ammonia, etc., and (C) 1.2W30wt% buffering agent such as sodium citrate, sodium acetate, L arginine L glutamine, sodium bicarbonate, etc., and adjusted to 3.90W9.10pH at 25°C, to give a stock solution for rinseagent. 2W30wt% component A is blended with 2.5W30wt% component B, and 10W30wt% component C, diluted 10 times and used.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-63611

⑬ Int. Cl.⁴

A 61 K 7/06
7/09
7/13

識別記号

庁内整理番号

7417-4C
7417-4C
7417-4C

⑭ 公開 昭和61年(1986)4月1日

審査請求 有 発明の数 1 (全16頁)

⑮ 発明の名称 頭髪用リンス剤

⑯ 特 願 昭59-184458

⑰ 出 願 昭59(1984)9月5日

⑱ 発 明 者	守 田 進	市川市八幡3の27の21
⑱ 発 明 者	藤 井 基 久	東京都杉並区天沼3の6の6 吉田ビル303
⑱ 発 明 者	田 野 諭	春日部市大字増田新田467の39
⑱ 発 明 者	星 勝 平	東京都中央区日本橋浜町2の37の4の801号
⑰ 出 願 人	守 田 進	市川市八幡3の27の21
⑰ 出 願 人	藤 井 基 久	東京都杉並区天沼3の6の6 吉田ビル303
⑰ 出 願 人	田 野 諭	春日部市大字増田新田467の39
⑰ 出 願 人	星 勝 平	東京都中央区日本橋浜町2の37の4の801号
⑲ 代 理 人	弁理士 鈴江 武彦	外2名

明 細 書

1. 発明の名称

頭髪用リンス剤

2. 特許請求の範囲

(1) 酸性物質 0.2 ~ 3.0 重量%、塩基性物質 0.3 ~ 3.0 重量% 及び緩衝剤 1.2 ~ 3.0 重量% 含有し、25℃でのpHが3.90 ~ 9.10の水溶液である頭髪用リンス剤。

(2) 酸性物質は、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、酒石酸、コハク酸、レブリン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、アスコルビン酸、酢酸、塩酸及び硝酸の群から選択された1種又は2種以上で、塩基性物質は、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アルギニン、リジン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びアンモニアの群から選択された1種又は2種以上で、かつ緩衝剤は、クエン酸ナトリウム、リンゴ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、コハク酸ナトリウム、グルタミン酸ナトリウム、アスパラギン酸ナトリウム、アスコル

ビン酸ナトリウム、LアルギニンLグルタミン酸塩、塩炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸アンモニウム及びリン酸水素アンモニウムの群から選択された1種又は2種以上である特許請求の範囲第1項記載の頭髪用リンス剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、頭髪用リンス剤、とくにアルカリ性パーマメントウェーブ剤、染毛剤、及び酸性パーマメントウェーブ剤、染毛剤に係り、毛髪のケラチンタンパクのOH⁻及びH⁺イオンのバランスを取り、かつ電位による変性を極力抑えて中和する頭髪用リンス剤に関する。

一般にアルカリ性のものは毛髪に害があり、酸性のものは毛髪に良いといわれているが、酸性のものも等電帯より低いpH値4.00を下回ると、害があることが知られている。この場合、毛髪のケラチンタンパクの結合や毛根皮がパーマメントウェーブ剤及び染毛剤の薬剤を与える前の等電帯pH値5.00 ~ 6.50の状態にすこし

でも近づける再生処理が必要である。

従来、アルカリパーマネントウェーブ剤、酸化染毛剤を用いた時は、再生処理でpH値1.50～3.00程度の酸リンスを中和剤として使用していた。しかしこの酸リンスでは、その中和値を4.50～6.00に止めるということは大変難しい。即ちアルカリと還元剤で膨潤軟化している毛髪に、pH値が1.50～3.00程度とpH値の低い従来の酸性リンスを加えると、毛髪全体を均一にpH値4.50～6.00程度の状態に中和することは大変難しく、どうしてもむらがる。とくに毛髪はロットに巻かれてテンションが加えられているために、この傾向が著しい。このためpH値の低い所では過度の収れんが毛表皮に生じてロットによる物理的な損傷が生じやすい。またパーマネントウェーブの酸化剤である臭素酸ナトリウムは、酸性サイドとくにpH値が低い方で活性化が強いため、酸化剤を与えた時のpH値がむらなく4.50～6.00程度になっていないと、酸化剤が安定して平均した酸化力を得る

ればならない。更にこの頭髪用リンス剤の使用量の100%を1度に使用しないで2度に使用することで経時的にpH値を等電帯に移動します。またアルカリ性の酸化染毛剤においても再生処理の中和剤を使用してpH値6.00～6.50程度まで中和しないと、やはり毛髪や皮膚が損傷するおそれがあり、色持ちも悪くなる。しかし従来の酸リンスは、中和値を平均して維持することが大変難しく、中和pH値が低すぎると酸による退色が感じられ、毛表皮の過度の収れんによって毛髪が損傷しやすい。

一方、酸性パーマネントウェーブ剤、酸性染毛剤、及びトリートメント剤、リンス剤などは酸性で毛髪に対して害にならず、毛髪や皮膚を損傷しないといわれている。しかしこのものもやはりpH4.00～4.50を下回ると、イオンのバランスを崩して毛髪や皮膚に対して刺激を与えて酸によりタンパクが過度に凝固し、柔軟性が失われて損傷を与える。従ってこの場合も酸によるイオンのアンバランスな状態を中性の水

とができない。

厚生省では、酸化剤がpH値4.00より低くならない様に基準を定めている。これは、pH4.00より低いと有害な臭素ガスや他の有害物質が発生し、毛髪や皮膚に強い刺激と損傷を与え、毛髪のケラチンタンパクを変性させて、その結果毛髪本来の柔軟性に富んだしなやかな弾力性を失い、ケラチンタンパクの結合水も失うためである。

また過酸化水素水を酸化剤として使用する時も、やはりpH値が関係している。即ち過酸化水素は、アルカリサイド特にpH値の高い方が活性化が強く、それだけ毛髪や皮膚が刺激され損傷を与えるおそれがあり、しかも脱色しやすい状態になる。このため過酸化水素を使用する時は、多少アルカリパーマネントウェーブのアルカリ分をコントロールしてpH値7.50～8.50程度として過酸化水素を与え、このことにより酸化効果を安定して求めることができる。ただしこのためには、平均した所望のpH値を維持しなけ

を与えた時と同じ様な刺激のないイオンのバランスに修正することが重要である。

更に過酸化水素水を酸性パーマネントウェーブ剤の酸化剤として使用する時は、過酸化水素水がアルカリサイドの高いpH値で活性化するため、過酸化水素水を酸性パーマネントウェーブ剤の還元剤との混合pH値でpH7.50～8.50程度から経時的にpH値7.00～7.50程度まで変化させて、過酸化水素水の酸化剤としての酸化効果とともに等電帯より酸性サイドのイオンのアンバランス($\text{OH}^- < \text{H}^+$)により生じる毛髪の損傷を防ぐ必要がある。なお、毛髪はアミノ酸で構成されているため、pH値が等電帯からpH値±1程度変化しても、その組成によりpH値を等電帯に戻す中和能力がある。

なおpH値6.00程度の精製水は、電位+250±10mV程度であります。

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、パフ効果を持たせることにより、誰でも熟練や手間やpHメータ

を必要とせずに所望のpH値を得、しかもそれを安定維持することができ、もって中性のイオンのバランスの取れた状態、即ち水に毛髪をつけた状態に少しでも近づけて、毛髪や皮膚に対して緩やかな状態を作ることができる頭髪用リンス剤を得んとするものである。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明に係るリンス剤は、酸性物質、塩基性物質及び緩衝剤を必須の構成成分として含有したpH値(25℃)3.90~9.10(10倍希釈液のpH値4.10~8.70)の水溶液であり、このリンス剤は頭髪用化粧品に添加することで所望のpH値とするものである。

上記酸性物質として、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、酒石酸、コハク酸、レズリン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、アスコルビン酸、酢酸、塩酸及び硝酸の群から選択された1種又は2種以上が挙げられる。この酸性物質の含有量は、0.2~30重量%とする。ただしリンス剤の原液中に2~30重量%、10倍希釈液中に

0.2~3.5重量%とする。含有量を0.2~30重量%としたのは、0.2%未満では所望のpH値を維持できず、30%を越えると塩基性物質及び緩衝剤を必要以上に使用しなければならず不経済であるためである。

上記塩基性物質として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アルギニン、リジン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びアンモニアの群から選択された1種又は2種以上が挙げられる。この塩基性物質の含有量は、0.3~30重量%とする。但しリンス剤の原液で2.5~30重量%、10倍希釈液で0.3~3.6重量%とする。塩基性物質の含有量を0.3~30重量%としたのは、

0.3重量%未満では所望pH値を維持することができず、30重量%を越えると酸性物質を必要以上に使用しなければならないためである。

上記緩衝剤として、クエン酸ナトリウム、リンゴ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、コハク酸ナトリウム、グルタミン酸ナトリウム、アスパ

ラギン酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウム、LアルギニンLグルタミン酸塩、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸アンモニウム及びリン酸水素アンモニウムの群から選択された1種又は2種以上が挙げられる。この緩衝剤の含有量は、1.2~30重量%とする。但しリンス剤の原液で10~30重量%、10倍希釈液で1.2~3.7重量%とする。緩衝剤の含有量を1.2~30重量%としたのは、1.2%未満ではpHを維持できず、30%を越えるとpH値の絶時的な移動を円滑に行うことができないためである。

本発明のリンス剤は、上述した必須成分に加えて保湿剤、界面活性剤又はシリコンオイルなどを添加することも可能である。

保湿剤として、1-3ブチレングリコール、プロピレングリコール、乳酸ナトリウム、ピロリドンカルボン酸ナトリウム(PCAナトリウム)等が挙げられる。この保湿剤は、使用時における濃度が1~5%となる比率で添加するのが望まし

い。

界面活性剤として、カチオン界面活性剤、両面界面活性剤及び非イオン界面活性剤が挙げられる。またシリコンオイルとして、例えば351A、353A(いずれも商品名)が挙げられる。これらを配合することによって従来の油分のようなベタつきがなく、ツヤとなめらかさによって毛髪の表面にヤズが付きにくく、又毛髪を紫外線から守ることができる効果がある。又水溶液の表面張力を低下させて、その広がり能力および毛髪に対する浸透性を高める。この場合界面活性剤の添加量は、使用時に0.3~3重量%程度、シリコンオイルの添加量は、使用時に0.3~1重量%程度が望ましい。またPPT(ポリペプチド)も使用時に1~3%重量程度加えれば、毛髪や皮膚をよりおだやかな状態とすることができる。なおこのリンス剤は、防腐剤を少量程度加えるのが好ましい。

このリンス剤は、酸性物質、塩基性物質及び緩衝剤の配合比を調節することによって原液の

pH値(25℃)を3.90~9.10程度とし、10倍希釈液のpH値(25℃)を4.10~8.70程度とする。このpH値の範囲とした理由は、アルカリ性パーマネントウェーブ剤、及び酸化染毛剤、酸性パーマネントウェーブ剤・染毛剤、pH値4.00より低い順髪用リンス・トリートメント剤などを毛髪に与えた時にイオンのアンバランスによって刺激が生じるが、本発明のリンス剤によってイオンのバランスを取り等電位にもどして緩やかな状態にすることができるためである。

酸化剤をその性質を生かしながら毛髪や皮膚に対して緩やかな状態で酸化効果を得るには、本発明のリンス剤約10ccを10倍程度に希釈して酸化剤の使用前又は使用後に1度を使用するか、あるいは最初1/2程度を使用して7分~10分後に残りの1/2を使用する。このことにより、酸化剤の性質を生かしながら毛髪に対してのイオンのバランスを収めることができる。

また性質の異なる二種類の酸化剤、例えば吳

ホ酸ナトリウムと過酸化水素水とを使用直前に混合して使用する際にも、この発明のリンス剤を使用して2種類の性質を生かしつつ所望のpH値を容易に得ることができる。

例えばパーマネントウェーブ剤の場合、原液約10ccを使用することで薬剤を緩やかな状態で使用できるように^{しあさいは}酸化染色剤使用の場合では本発明のリンス剤原液約20ccをその状態に合わせて一度で使用するか、あるいは1/2ずつを随時的に2度に分けて使用して順次pH値を移動するなど、種々の仕方で行うことができる。

次に本発明に係る順髪用リンス剤の緩衝作用を確かめるべく行なった実施例につき説明する。

まず酸性物質、塩基性物質及び緩衝剤の種類及び添加量を変えて、各種の本発明リンス剤原液(原液1~原液22)を作製した。各原液の添加物質、添加量、pH値等を表1に示す。

実施例1

このリンス剤原液のうち原液1~原液3及び原液8~原液10において、これを10倍希釈し各種ア

ルカリ性パーマネントウェーブ剤と H_2O_2 2.5% + クエン酸 0.1%あるいは臭素酸ナトリウム 1.0%水溶液とに1回又は2回に分けて加え、混合後のpH値を調べた。アルカリ性パーマネントウェーブ剤の種類を以下に、リンス剤希釈液等の混合条件を表2に示す。

表 アルカリ性パーマネントウェーブ剤

- A. トップトレンドソフトパーム(ウェラ化粧品㈱、商品名)
pH7.80(-310)
- B. トップトレンドノーマルパーム(ウェラ化粧品㈱、商品名)
pH8.00(-340)
- C. トップトレンドフルテパーム(ウェラ化粧品㈱、商品名)
pH8.80(-414)
- D. ロータエイパル28(オリリー㈱、商品名)
pH9.00(-430)
- E. ロータエイパル36(オリリー㈱、商品名)
pH9.10(-450)
- F. ロータエイパル40(オリリー㈱、商品名)
pH9.30(-460)
- G. 百日草ロンシャンゴールド(オリリー㈱、商品名)

pH9.40(-460)

H. システイスカーリングクリーム(スワロ化学研究所)

pH8.70(-320)

但し上表における括弧内の数値は、酸化還元電位(mV)を示し、マイナスは還元電位、プラスは酸化電位を示す。

表 1 原 液

	原 液 組 成											原液量 (g/100cc)	原液pH (25℃)		
	酸性物質 (重量%)			緩衝剤 (重量%)			塩基性物質 (重量%)			保湿剤 (重量%)					
	クエン酸	リンゴ酸	乳 酸	クエン酸 ナトリウム	リンゴ酸 ナトリウム	酢 酸 ナトリウム	トリエタ ールアミン 比重1.12 濃度25%	アンモニア 比重0.95 濃度25%	ピロノール アミン 比重1.02 濃度50%	重炭酸 ナトリウム 比重1.2 濃度50%	1-3ブチレ ン グリコール			水	
1	16277	8138	-	16277	4069	-	6405	-	-	-	-	-	浅 部	12287	3.90
2	-	16359	-	20254	-	-	2626	-	-	18696	-	-	〃	12837	4.20
3	-	13116	-	23146	-	-	11274	-	-	-	13888	-	〃	12961	4.85
4	-	14658	-	16286	-	-	-	3094	-	14658	-	-	〃	1228	4.20
5	-	11954	-	16488	-	-	-	3133	-	14839	-	-	〃	1213	4.40
6	-	5053	-	16842	-	-	-	4000	-	-	15158	-	〃	11875	5.30
7	3976	-	-	27835	-	-	5383	-	-	-	14315	-	〃	12574	5.90
8	-	16025	-	20032	-	-	-	3045	-	14423	-	-	〃	1248	4.25
9	4758	11896	-	15861	-	3965	-	-	4037	9517	-	7930	〃	12609	4.50
10	11590	-	4836	15453	3863	-	2605	-	2359	9272	9272	-	〃	12942	4.50
11	-	12759	-	26268	-	-	8436	-	-	-	13509	-	〃	13324	5.25
12	-	2389	-	17069	-	-	2878	-	-	10241	10241	-	〃	11717	5.70
13	-	2784	-	16872	-	-	9482	-	-	15184	-	-	〃	11854	8.15
14	-	2632	-	20566	-	-	10171	-	-	14807	-	-	〃	12156	8.35
15	-	2943	-	20436	-	-	12863	-	-	14714	-	-	〃	12233	8.40
16	-	2284	-	16923	-	-	19022	-	-	15231	-	-	〃	11818	8.85
17	-	8807	-	16776	-	-	28284	-	-	-	-	-	〃	11922	8.10
18	3957	3166	-	19786	-	-	24019	-	-	9497	-	-	〃	12635	8.30
19	-	3992	-	19961	-	-	8975	-	アルギニン 3992	14372	-	-	〃	12524	8.25
20	3870	-	水酸化 ナトリウム 比重1.18 濃度27.40	19353	-	-	8701	-	水酸化 ナトリウム 1858	9289	9289	-	〃	12918	8.10
21	1581	7905	-	11858	-	重炭酸 ナトリウム 7905	10663	-	-	9487	-	-	〃	12649	8.17
22	-	2209	-	16992	-	-	23874	-	-	-	10195	-	〃	1177	9.05

表 2

リン ス 剤 の 種 類	リンス剤との第1回混合					リンス剤との第2回混合				
	アルカリ性パーマ ネント ウェーブ剤		H ₂ O ₂ 20% +クエン酸 0.1g(cc)	臭素酸 ナトリウム 10%水溶液 (cc)	リンス剤 (cc)	混合後の pH	第1回 混合液 (cc)	臭素酸 ナトリウム 10%水溶液 (cc)	リンス剤 (cc)	混合後の pH
	種 類	混合量(cc)								
No1リンス剤の 10倍希釈液 pH4.10	G	60	100	-	50	8.15	210	-	50	5.60
	F	-	-	-	-	8.30	-	-	-	5.70
	C	-	-	-	30	7.80	190	-	70	5.80
No2リンス剤の 10倍希釈液 pH4.15	E	60	100	-	50	7.90	210	-	50	5.50
	G	-	-	-	-	8.50	-	-	-	5.90
	B	-	-	-	0	7.75	160	-	100	5.85
No3リンス剤の 10倍希釈液 pH4.85	A	60	100	-	0	7.66	160	-	100	6.20
	H	60 (約)	100	-	30	8.00	-	-	70	5.90
No8リンス剤の 10倍希釈液 pH4.15	B	60	100	-	-	7.75	160	-	100	5.90
No9リンス剤の 10倍希釈液 pH4.50	B	60	100	-	-	7.75	160	-	100	6.05(+265)
	-	-	50	-	-	7.85	110	50	100	6.00(+255)
	-	-	-	100	100	8.95(+80)	-	-	-	-
No10リンス剤の 10倍希釈液 pH4.60	A	60	100	-	-	7.60	160	-	100	6.00(+260)
	-	-	50	-	-	7.75	110	50	100	6.00(+260)
	-	-	-	100	100	5.90(+80)	-	-	-	-

上表中括弧内の数値は、酸化還元電位(mV)を示し、プラスは酸化電位、マイナスは還元電位を示す。

pH6程度で+250mV±10mVが理想的な電位である。

実施例 2

本発明リンス剤原液（底 4～底 7，底 13～底 19，底 21 及び底 22）を 10 倍に希釈し、これを H_2O_2 2.5 ㉪ + クエン酸 0.1 ㉪ あるいは臭素酸ナトリウム 10 ㉪ 水溶液に加え、更にこれに酸性パーマネントウェーブ剤を加え、pH 値を調べた。その結果を表 3 に示す。

同様に、本発明リンス剤原液（底 19 及び底 20）を 10 倍に希釈し、これを H_2O_2 2.5 ㉪ + クエン酸 0.1 ㉪ に加え、更にこれに中性パーマネントウェーブ剤を加え、pH 値を調べた。その結果を表 3 に示す。

表 3

本発明リンス剤 10 倍希釈液			H_2O_2 2.0 ㉪ + クエン酸 0.1 ㉪ (㉪)	臭素酸ナトリウム 10 ㉪ 水溶液 (㉪)	混合後の pH 値	酸性パーマネントウェーブ剤		最終 pH 値
種 類	pH 値	混合量 (㉪)				混合量 (㉪)	pH 値	
底 4	4.30	100	—	100	4.15	60	4.50	4.05
底 5	4.55	—	—	—	4.45	—	5.00	4.30
底 6	5.50	—	—	—	5.30	—	6.00	4.90
—	—	—	—	—	—	—	5.00	4.70
—	—	—	—	—	—	—	4.50	4.55
底 7	6.15	—	—	—	5.85	—	6.00	5.30
—	—	—	—	—	—	—	5.00	5.05
—	—	—	—	—	—	—	4.50	4.70
底 13	7.85	—	100	—	7.40	—	6.00	7.00
底 14	7.95	—	—	—	7.60	—	5.50	7.00
底 15	8.10	—	—	—	7.80	—	5.00	7.03
底 16	8.55	—	—	—	8.30	—	4.50	7.00
底 17	7.70	—	—	—	7.55	—	5.00	7.05
—	—	—	—	—	—	—	5.50	7.30
底 18	7.90	—	—	—	7.55	—	5.00	7.30
底 19	7.85	—	—	—	7.85	—	6.00	7.05
底 21	7.80	—	—	—	7.50	—	6.00	7.20
—	—	—	—	—	—	—	5.50	7.00
底 22	8.70	—	—	—	8.45	—	4.50	7.45
中性パーマネントウェーブ剤								
底 19	7.85	100	100	—	7.85	60	7.00	7.15
底 20	7.75	—	—	—	7.20	—	7.00	7.00

実施例3

液11のリンス剤を5倍に希釈してpH4.90の希釈液を作り、この希釈液100ccをイゴロイアルN3染毛剤(ルメール化粧品㈱、商品名、pH9.90)30gに加えたところ、pH6.20であった。

液12のリンス剤を10倍に希釈してpH6.20の希釈液を作り、この希釈液100ccをカラーリンスM1(アリミノ㈱、商品名、pH2.80)30gに加えたところ、pH5.60であった。

なお上記実施例においてpH値、ORP(酸化還元電位)の測定には、電気科学計器株式会社(OKK)製COM10及びHGC10をデジタルメータとして使用した。また表中のpH値は、±0.1程度の誤差である。

本発明のリンス剤によれば、緩衝剤を加えてバッファ効果を持たせている。従ってアルカリパーマネントウェーブあるいはアルカリ性の緩化染毛剤を使用する際、あるいは酸性パーマネントウェーブ剤、酸性染毛剤、トリートメント剤、

リンス剤などを使用する際誰でも手間をかけず熱線を受けることなく容易にイオンのバランスを取ることで毛髪の損傷を防止することができる。

手 続 補 正 書

昭和 59.10.11 日

特許庁長官 志 賀 学 殿

1. 事件の表示

特願昭59-184458号

2. 発明の名称

頭髮用リンス剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

守 田 進
(ほか3名)

4. 代 理 人

住所 東京都港区虎ノ門1丁目26番5号 第17森ビル
〒105 電話 03(502)3181(大代表)

氏名 (5847) 弁理士 鈴 江 武 彦

5. 自 発 補 正

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

明細書第7頁第12行目に「頭髮用化粧品」とあるを「頭髮用化粧品及び医薬部外品」と訂正する。

特開昭61- 63611(8)

手続補正書(方式)

昭和 60.2.14 日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

特願昭59-184458号

2. 発明の名称

頭髮用リンス剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

守 田 遼 (ほか3名)

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門1丁目26番5号 第17森ビル
〒105 電話 03(502)3181(大代表)

氏名 (5847) 弁理士 鈴 江 武 彦

5. 補正命令の日付

昭和60年1月29日

6. 補正の対象

代理権を証明する書面、明細書

7. 補正の内容

- (1) 代理権を証明する書面を別紙の通り補正する。
(2) 明細書第15頁の「表1」を別紙の通り訂正する。(序言(内容に変更なし))

手続補正書

昭和 60.7.2 日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

特願昭59-184458号

2. 発明の名称

頭髮用化粧品又は医薬部外品のpH調整剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

守 田 遼 (ほか3名)

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門1丁目26番5号 第17森ビル
〒105 電話 03(502)3181(大代表)

氏名 (5847) 弁理士 鈴 江 武 彦

5. 自発補正

6. 補正の対象

発明の名称、明細書

7. 補正の内容

- (1) 発明の名称を「頭髮用化粧品又は医薬部外品のpH調整剤」と訂正する。
(2) 特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。
(3) 明細書中第2頁第8行目に「頭髮用リンス剤」とあるを「頭髮用化粧品又は医薬部外品のpH調整剤(以下pH調整剤と略称する)」と訂正する。
(4) 同第5頁第1行目、第7頁第5行目及び第12頁第12行目に「頭髮用リンス剤」とあるをそれぞれ「pH調整剤」と訂正する。
(5) 同第7頁第8行目、同頁第12行目、同頁第19行目、第8頁第12行目、第9頁第7行目、同頁第13行目、第10頁第17行目、同頁第19行目、第11頁第8行目、同頁第14行目、第12頁第2行目、同頁第8行目、同頁第15行目、同頁第19行目、第13頁第5行目、第17頁第2行目、同頁第8行目、第19頁第2行目、同頁第7行目及び同頁第16行目に「リンス剤」とあるを「pH調整剤」

と訂正する。

- (6) 同第2頁第10行目～第13行目に「染毛剤に係り、…関する。」とあるを下記の通り訂正する。

記

染毛剤による施術を行う際、アルカリ性物質、酸性物質及び還元剤・酸化剤によりケラチンタンパクに変性が生じやすいが、中和により OH^- と H^+ のイオンの調整を図りながら酸化電位及び還元電位のバランスを取り、又還元電位及び酸化電位が必要以上に多くなったり少なくなったりしない様にし、それらからの毛髪の変性を極力抑えて毛髪の損傷をできるだけ少なくすることができるpH調整剤に関する。

- (7) 同第4頁第15行目～第^{5頁}~~20~~行目に「このため過酸化水素…平均した所望のpH値を維持しなければならない。」とあるを下記の通り訂正する。

えて酸化効果を安全で安定した施術を行なう事ができます。但し過酸化水素とアルカリパーマネントウェーブ剤の還元剤との混合pH値をpH 7.30より低めにはとらない方がよい。その理由は酸化中に混合pH値がpH 7.00を経済的に酸性サイドに移行することで、過酸化水素の酸化剤としての特長であるスピードと能力の良さが減退してしまう事からデーターに示すpH値を7.30～9.00程度の範囲を越えないpH値を維持しなければならない。

データー（臭素酸ナトリウム又は過酸化水素使用時における酸化電位値の経時的変化）

記

これを防止するために過酸化水素水はpH値9.00を越えない状態で使用しなければいけない。pH値9.00を越えることで正常の飽和溶解量をはるかにこえた酸素の発生がおきて毛髪が損傷し又シスチンがシスチン酸になって再びシスチンにもどらなくなる恐れがあるためです。下記データーに示す臭素酸ナトリウムの酸化剤よりもはるかに過酸化水素の酸化剤の方が酸化効果があり又酸化のスピードもはるかに優れています。

下記表(A)にpH値4.50～9.40までの酸性物質とアルカリ性物質による電位（酸化剤及び還元剤の入っていない）を表す。またそれに還元剤と二つの酸化剤（臭素酸ナトリウム又は過酸化水素）を混合してそれぞれの酸化電位とスピードを示してあり、（表B、表C）過酸化水素水を酸化剤として使用する時は、パーマネントウェーブ剤の還元剤との混合pH値7.30～8.80程度として過酸化水素を与

表A （精製水にアルカリ性物質、酸性物質を加えた時のpH値と電位値）

	pH 値	電位値
底 1	9.40	+140
底 2	9.00	+150
底 3	8.50	+170
底 4	8.00	+200
底 5	7.50	+210
底 6	7.00	+220
底 7	6.40	+235
底 8	6.00	+250
底 9	5.50	+270
底 10	5.00	+300
底 11	4.50	+350

・ 精製水電位： +250

表B 臭素酸ナトリウム使用時における電位の变化速度及び溶解酸素量。ただしpH 7.00で酸化電位は+300

pH 値	電 位 変 化	溶解酸素量
6.00～5.80程度	±0 (6分30秒) . +35 (10分)	0.2～
5.00～4.90程度	±0 (2分30秒) . +70 (10分)	0.2～
4.50～4.60程度	±0 (1分) +160 (10分)	0.4～

表C (過酸化水素使用時におけるpH値の変化速度及びpH調整剤の量、ただしpH5.0で酸化pH値は+310。また1)～5)について、pH調整剤を加えてpH5.0とした。)

pH 値	pH 値	酸化速度、(時間)、(pH)、(PPM)
1) 9.40→9.25→5.00	±0 (3秒)→+70 (7分)→+310	pH9.25 2.3 PPM 1.4 PPM
2) 8.80→8.50→5.00	±0 (3秒)→+130 (7分)→+310	pH8.50 2.5 PPM 1.6 PPM
3) 7.80→7.70→5.00	±0 (3秒)→+180 (7分)→+310	pH7.70 2 PPM 1 PPM
4) 7.50→7.45→5.00	±0 (3秒)→+190 (7分)→+310	pH7.45 2.8 PPM 2.5 PPM
5) 7.25→7.00→4.80	±0 (20秒)→+230 (7分)→+310	pH7.00 3.0 PPM 1.8 PPM
6) 6.70→6.40→6.30	+20 (3秒)→+145 (7分)→+180 (17分)	pH6.40 3 PPM 2.5 PPM
7) 5.80→5.40→5.20	+30 (4秒)→+80 (7分)→+95 (17分)	pH5.40 2.3 PPM 0.8 PPM
8) 4.60	+65 (秒)→+80 (7分)→+100 (17分)	2.9 PPM 1.5 PPM

* 表B、C中1 PPM; I中に酸素量0.7 cc

* pH値; ORP

* 全体の配合量; 約300 cc

* 酸化剤発生装置; OKK 製, HGC 10, UC-11

- (8) 同第5頁第11行目と第12行目との間に下記の文章を加入する。

記

従来の酸化染毛剤の場合によってはpH値がpH9.50～11.50と高くアルカリ度が10度～17度程度と大きく、それに過酸化水素の混合でもって相当毛髪に対して損傷しやすい状態になってダメージを与えてしまう。そしてその状態が数多く重なることがよりその廃合が大きくなる。このため、新生毛の部分は、従来の酸化染毛剤で染色し、既染毛の部分は、pH値が7.50～8.50程度の酸化染毛剤の商品があればそれを使用すればよい。残念な事にそういう商品がないため、このpH調整剤で従来の商品をpH値で7.50～8.50に調整して毛髪に対する損傷を小さくし、又pH値を7.50～8.50にすることで従来だせない色調を容易に求める事ができる。pH値を7.50～8.50にして過酸化水素の酸素を発生機能をコントロールすることで、求める色

に対して最小必要限度のメラニン分解をし及びケラチンの分解をできるだけおさえ、又システインがシステイン酸に変化する事を極力おさえ毛髪の損傷を小さくし、及び染毛施術後の毛髪中のアルカリ残留を除去しなければいけない。この時も従来の酸リンスの様にpH値1.50～3.00程度では、毛髪のケラチンとイオン結合している染料がアルカリ側で強く結合しているためにあまり酸性サイドに中和すると離れて退色する。このためpH値4.50～5.50程度のこのpH調整剤を使用して酸化剤の酸素の発生機能をコントロールし染料の退色を防止する。このことで色素、中間体を酸化重合する状態をコントロールし、色調の場合によってカラーリンスの様な感じで新生毛の部分から既染毛の部分まで全体に染めることができ毛髪の損傷を最小限度におさえることができる。

- (9) 同第5頁第16行目「pH4.00～4.50」とあるを「pH4.00」と訂正する。

- 00 同第6頁第7行目～第12行目に「混合pH値…毛髪の損傷を防ぐ必要がある。」とあるを下記の通り訂正する。

配

混合pH値がpH 7.50～8.50程度になる様にこのpH調整剤を使用して酸化を行い経時的にpH値7.00～7.50程度まで移行させる。その状態で7分～10分程度後に表1、3、6、7、11、12などのpH調整剤を少量使用し、更にpH値5.00～6.00程度まで下げる。このことで毛髪のアミノ酸の結合がいはん強く又毛髪に対して穏やかで損傷しにくい状態にもどすと共に酸化効力を求めるタイムの終了後速やかに残留している酸系の発生を抑える。そして毛髪の損傷をとめ還元電位、酸化電位のバランスを取りながらできるだけ強いイオンの影響から毛髪を守り損傷を防ぐ必要がある。

- 01 同第9頁第14行目「シリコンオイル」とあるを「シリコンオイル及びカチオンポリマー」

と訂正する。

- 02 同第10頁第3行目及び第4行目に「351A、353A」とあるを「351A、352A及び353A」と訂正する。

- 03 同第10頁第17行目に「できる。なお」とあるのを「できる。カチオンポリマーとしては〔レオガードGP〕〔ポリマGR〕〈いずれも商品名〉などがありこれを使用することで毛髪の表面をコーティングして毛表皮を外からの刺激より守り帯電防止の役目もする。なお」と訂正する。

- 04 同第19頁第14行目に「±0.1」とあるを「±10%」と訂正する。

- 05 同第16頁表2を別紙の通り訂正する。

- 06 同第18頁第2行目（表3）に「リンス剤」とあるを「pH調整剤」と訂正する。

表 2

pH調整剤 の種類	pH調整剤との第1回混合					pH調整剤との第2回混合				
	アルカリ性パーマ ネットウェーブ剤	H ₂ O ₂ 2.0% +クエン酸	臭素酸 ナトリウム	pH調整剤	混合後の pH	第1回 混合液 (cc)	臭素酸 ナトリウム 10%水溶液 (cc)	pH調整剤 (cc)	混合後の pH	
	種類	混合量(cc)	0.1g(cc)	10%水溶液(cc)						(cc)
No.1 pH調整剤の 10倍希釈液 pH 4.10	G	60	100	—	50	8.15	210	—	50	5.60
	F	—	—	—	—	8.30	—	—	—	5.70
	C	—	—	—	30	7.80	190	—	70	5.80
No.2 pH調整剤の 10倍希釈液 pH 4.15	E	60	100	—	50	7.90	210	—	50	5.50
	G	—	—	—	—	8.50	—	—	—	5.90
	B	—	—	—	0	7.75	160	—	100	5.85
No.3 pH調整剤の 10倍希釈液 pH 4.85	A	60	100	—	0	7.66	160	—	100	6.20
	H	60(φ)	100	—	30	8.00	—	—	70	5.90
No.8 pH調整剤の 10倍希釈液 pH 4.15	B	60	100	—	—	7.75	160	—	100	5.90
No.9 pH調整剤の 10倍希釈液 pH 4.50	B	60	100	—	—	7.75	160	—	100	6.05(+265)
	—	—	50	—	—	7.85	110	50	100	6.00(+255)
	—	—	—	100	100	5.95(+80)	—	—	—	—
No.10 pH調整剤の 10倍希釈液 pH 4.60	A	60	100	—	—	7.60	160	—	100	6.00(+250)
	—	—	50	—	—	7.75	110	50	100	6.00(+250)
	—	—	—	100	100	5.90(+80)	—	—	—	—

上表中括弧内の数値は、酸化還元電位(mV)を示し、プラスは酸化電位、マイナスは還元電位を示す。

pH 6程度で+250mV ± 10%が理想的な電位である。

2. 特許請求の範囲

(1) 酸性物質 0.2 ～ 3.0 重量％、塩基性物質 0.3 ～ 3.0 重量％及び緩衝剤 1.2 ～ 3.0 重量％含有し、25℃でのpHが3.90～9.10の水溶液である頭髪用化粧品又は医薬部外品のpH調整剤。

(2) 酸性物質は、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、酒石酸、コハク酸、レブリン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、アスコルビン酸、酢酸、塩酸及び硝酸の群から選択された1種又は2種以上で、塩基性物質は、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アルギニン、リジン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びアンモニアの群から選択された1種又は2種以上で、かつ緩衝剤は、クエン酸ナトリウム、リンゴ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、コハク酸ナトリウム、グルタミン酸ナトリウム、アスパラギン酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウム、LアルギニンLグルタミン酸塩、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭

酸カリウム、重炭酸アンモニウム及びリン酸水素アンモニウムの群から選択された1種又は2種以上である特許請求の範囲第1項記載の頭髪用化粧品又は医薬部外品のpH調整剤。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

手 続 補 正 書

昭和 60. 8. - 7n

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

特 許 第 59-184458号

2. 発明の名称

頭髪用化粧品又は医薬部外品のpH調整剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

守 田 進
(ほか3名)

4. 代 理 人

住所 東京都港区虎ノ門1丁目26番5号 第17森ビル
〒105 電話 03 (502) 3181 (大代)

氏名 (5847) 弁理士 鈴 江 武 彦

5. 自 発 補 正

6. 補正の対象

明 細 書

7. 補正の内容

(1) 明細書(昭和60年7月2日付手続補正第1訂正した訂正明細書)中第4頁第15行目～第5頁第1行目に「これを防止するために過酸化水素水は…＊貯存酸素量測定器具；OKK製、HOCIO.UC-11」とあるを下記の通り訂正する。

記

これを防止するために過酸化水素水はpH値9.00を越えない状態で使用しなければいけない。pH値9.00を越えることで正常の飽和貯存量をはるかにこえた過剰の発生がおきて毛髪が損傷し、又シスチンがシスチン酸になって再びシスチンにもどらなくなる恐れがあるためです。下記データに示す過酸化水素水の酸化剤よりもはるかに過酸化水素の酸化剤の方が酸化効果があり、又酸化のスピードもはるかに速れています。

下記表(A)にpH値4.50～9.40までの酸性物質とアルカリ性物質による電位(酸化剤

及び還元剤の入っていない)を表す。またそれに還元剤と二つの酸化剤<臭素酸ナトリウム又は過酸化水素>を混合してそれぞれの酸化電位とスピードを示してあり、(表B, 表C)過酸化水素水を酸化剤として使用する時は、パーマネントウェーブ剤の還元剤との混合PH値7.30~8.80程度として過酸化水素を与えて酸化効果を安全で安定した施術を行なう事ができます。但し過酸化水素とアルカリパーマネントウェーブ剤の還元剤との混合PH値をPH 7.30より低めにはとらない方がよい。その理由は酸化中に混合PH値がPH 7.00を臨時的に酸性サイドに移行することで、過酸化水素の酸化剤としての特長であるスピードと能力の良さが減退してしまうがからデーターに示すPH値を7.30~9.00程度の値を越えないPH値を維持しなければならない。

データー(臭素酸ナトリウム又は過酸化水素使用時における酸化電位値の臨時的変化)

表A (精製水にアルカリ性物質、酸性物質を加えた時のPH値と電位値)

	PH 値	電位値
№ 1	9.40	+140
№ 2	9.00	+150
№ 3	8.50	+170
№ 4	8.00	+200
№ 5	7.50	+210
№ 6	7.00	+220
№ 7	6.40	+235
№ 8	6.00	+250
№ 9	5.50	+270
№ 10	5.00	+300
№ 11	4.50	+350

* 精製水電位 ; +250

表B 臭素酸ナトリウム使用時における電位の変化速度及び貯存酸素量。ただし臭素酸ナトリウム10%酸化剤でPH 7.00で酸化電位は+300

PH 性	電 位 変 化	貯 存 酸 素 量
3.00~3.30程度	±0(8分30秒), +35(10分)	0.2~
5.00~4.90程度	±0(2分30秒), +70(10分)	0.2~
4.50~4.60程度	±0(1分) +160(10分)	0.4~

表c (過酸化水素被用時にける電位の酸化速度及び蓄存酸濃度。ただし過酸化水素2%の酸化剤でPH 6.60で酸化電位は+310。また1)~5)についてはPH調整剤を加えてPH 5.00とした。)

PH 値	電位変化、(時間)・(PH)・(PPM)
1) 9.40→9.25→5.00	±0 (3秒)→+70 (7分)→+340 PH 9.25 PH 5.00 23 PPM 14 PPM
2) 8.80→8.50→5.00	±0 (3秒)→+130 (7分)→+330 PH 8.50 PH 5.00 25 PPM 16 PPM
3) 7.80→7.70→5.00	±0 (3秒)→+180 (7分)→+340 PH 7.70 PH 5.00 2 PPM 1 PPM
4) 7.50→7.45→5.00	±0 (3秒)→+190 (7分)→+330 PH 7.45 PH 5.00 28 PPM 25 PPM
5) 7.25→7.00→4.80	±0 (20秒)→+230 (7分)→+310 PH 7.00 PH 4.80 30 PPM 18 PPM
6) 6.70→6.40→6.30	+20 (3秒)→+145 (7分)→+180 (17分) PH 6.40 PH 6.30 3 PPM 25 PPM
7) 5.80→5.40→5.20	+30 (4秒)→+80 (7分)→+95 (17分) PH 5.40 PH 5.20 23 PPM 08 PPM
8) 4.80	+65 (秒)→+80 (7分)→+100 (17分) 29 PPM 15 PPM

* 表B・C中1 PPM; 1.8中に酸濃度0.7%

* PH値; ORP

* 全体の混合量; 約300cc

* 蓄存酸濃度測定器具: ORP計, HOC 10, DC-11

② 同第5頁第11行目と第12行目との間に「従来の酸化染毛剤は……損傷を最小限度におさえることができる。」とあるを下記の通り訂正する。

記

従来の酸化染毛剤は場合によってはPH 値がPH 9.50~11.50と高くアルカリ度が10度~17度程度と大きく、それに過酸化水素の混合でもって相当毛髪に対して損傷しやすい状態になってダメージを与えてしまう。そしてその状態が数多く直なることでよりその度合が大きくなる。このため、新生毛の部分は、従来の酸化染毛剤で染色し、既染毛の部分は、PH 値が7.50~8.50程度の酸化染毛剤の商品があればそれを使用すればよい。残念な事にそういう商品がないため、このPH調整剤で従来の商品をPH値で7.50~8.50に調整して毛髪に対する損傷を小さくし、又PH 値を7.50~8.50にすることで酸化染毛剤の酸素の発生機能をコントロール

し、このことにより色素中間体の酸化重合する状態をコントロールして従来の色調を容易に求める事ができる。又PH 値を7.50~8.50程度にすることで求める色に対して最小必要限度のメラニン分解をし及びケラチンの分解をできるだけおさえ、又システインがシステイン酸に変化する事を極力おさえて毛髪の損傷を小さくし、及び染毛施術後の毛髪中のアルカリ残留を除去しなければいけない。この時も従来の酸リンソの様にPH 値1.50~3.00程度では、特に染毛剤の中には色の深みを与えるために染料を混合している場合もあるので、毛髪のケラチンとイオン結合している染料がアルカリ剤で強く結合しているためにあまり酸性サイドに中和すると離れて退色する。このためPH 値4.50~5.50程度のこのPH調整剤を使用することで退色を防止すると共に毛髪に残留したアルカリを除去しながら毛髪の中に残留している過酸化水素の酸素発生機能をとめることができる。色

蒸、中間体の酸化重合する状態をコントロールすることで、色調を場合によってカラーリングの様な感じで新生毛の部分から既染毛の部分まで全体に染めることができ毛髪の損傷を最小限までおさえることができる。

手 続 補 正 書

昭和 60.12-5

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

特 願 昭 5 9 - 1 8 4 4 5 8 号

2. 発明の名称

頭髮用化粧品又は医薬部外品の pH調整剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

守 田 進 (ほか3名)

4. 代 理 人

住所 東京都港区虎ノ門1丁目25番5号 第17ビル
〒105 電話 03(502)3181(大代表)
氏名 (5847) 弁理士 鈴 江 武 彦

5. 自発補正

6. 補正の対象

明細書

方式 (広)

7. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。
- (2) 明細書中第7頁第17行に「塩酸及び硝酸」とあるを「塩酸、硝酸、硫酸及び磷酸」と訂正する。

2. 特許請求の範囲

- (1) 酸性物質 0.2 ~ 30 重量%、塩基性物質 0.3 ~ 30 重量%及び緩衝剤 1.2 ~ 30 重量%含有し、25℃でのpHが3.90 ~ 9.10の水溶液である頭髮用化粧品又は医薬部外品の pH調整剤。
- (2) 酸性物質は、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、酒石酸、コハク酸、レブリン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、アスコルビン酸、酢酸、炭酸、硼酸、硫酸、塩酸の群から選択された1種又は2種以上で、塩基性物質は、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アルギニン、リジン、水酸化カリウム及びアンモニアの群から選択された1種又は2種以上で、かつ緩衝剤は、クエン酸ナトリウム、リンゴ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、コハク酸ナトリウム、グルタミン酸ナトリウム、アスパラギン酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウム、LアルギニンLグルタミン酸塩、魚炭酸ナトリウム、炭

酸ナトリウム、炭酸カリウム、重碳酸アンモニウム及びリン酸水素アンモニウムの群から選択された1種又は2種以上である特許請求の範囲第1項記載の調整用化粧品又は医薬部外品のpH調整剤。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦